

ROZWÓJ METODY JEDNOCZESNEGO POMIARU STĘŻENIA HELU, ARGONU ORAZ NEONU DO DATOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

THE DEVELOPMENT OF THE SIMULTANEOUS METHOD OF HELIUM, ARGON AND NEON MEASUREMENTS FOR THE GROUNDWATER DATING

JOANNA NAJMAN¹, IRENEUSZ ŚLIWKA¹

Abstrakt. W artykule zaprezentowano chromatograficzną metodę jednoczesnego pomiaru stężenia helu, neonu oraz argonu w wodach podziemnych z pojedynczej próbki wody. Próbki wody podziemnej są pobierane do stalowych naczyń o pojemności 2900 cm³. Gazy są ekstrahowane z wody metodą fazy nadpowierzchniowej (HS). Hel, neon oraz argon są analizowane na dwóch chromatografach gazowych wyposażonych w kolumny kapilarnie i pakowane oraz trzy detektory ciepłno-przewodnościowe (TCD).

Stężenie helu w wodzie podziemnej może być dobrym znacznikiem do datowania wód podziemnych. Poprawne stosowanie znaczników środowiskowych w hydrogeologii w celu datowania wymaga znajomości temperatury zasilania systemu i tzw. „nadmiaru powietrza”. Znajomość nadmiaru powietrza pozwala na konieczną korektę mierzonego stężenia helu w wodzie. Obydwa parametry można wyznaczyć przez pomiar stężenia argonu i neonu w wodzie podziemnej. Opracowana metoda chromatograficzna była zastosowana do datowania wód podziemnych z rejonów między innymi Niecki Podhalańskiej, Krakowa oraz Żarnowca.

Słowa kluczowe: datowanie wód podziemnych, hel, neon, argon, chromatografia gazowa.

Abstract. In this paper the authors present a chromatographic method for simultaneous analysis of helium, neon and argon in groundwater from one water sample. Water samples are taken to the stainless steel vessels with a capacity of 2,900 cm³. Gases are extracted from water by headspace method (HS). Helium, neon and argon are analyzed on two gas chromatographs equipped with capillary and packed columns and three thermo-conductive detectors (TCD).

The concentration of helium in groundwater may be a good environmental tracer for groundwater dating. Proper use of environmental tracers in hydrogeology for dating purpose, requires the knowledge of recharge temperature of the system and the so-called “Excess air”. “Excess air” allows for the necessary correction of measured concentration of helium in water. Both parameters can be determined by measuring the concentration of argon and neon in groundwater. Developed chromatographic method was applied to groundwater dating from areas of Podhalańska Basin, Kraków and Żarnowiec.

Key words: groundwater dating, helium, neon, argon, gas chromatography.

WSTĘP

Znane dotychczas zastosowania metody helowej do datowania wód podziemnych polegały na pomiarze stężenia ⁴He za pomocą spektrometrii masowej (MS) (Beyerle i in.,

2000). Takie pomiary są niestety drogie i niedostępne w Polsce. Dlatego spróbowano rozwiązać ten problem, stosując znacznie tańsze metody chromatografii gazowej (GC). Pomiary ⁴He

¹ PAN, Instytut Fizyki Jądrowej, Zakład Fizykochemii Ekosystemów, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; e-mail: joanna.najman@ifj.edu.pl, ireneusz.sliwka@ifj.edu.pl

w celu datowania wód podziemnych mogą być zastąpione pomiarami stężenia He całkowitego, gdyż stężenie ^3He jest zanedbywalnie niskie (największe stężenie $^3\text{He} = 1,12 \cdot 10^{-5} \cdot ^4\text{He}$). Technika datowania wód podziemnych oparta na pomiarze stężenia helu wymaga jednak znajomości ważnych parametrów, takich jak temperatura zasilania zbiornika oraz „nadmiar powietrza” (rozpuszczanie uwieczonych w trakcie procesu infiltracji pęcherzyków powietrza – *excess air*). Pa-

rametry te w wodzie podziemnej można określić poprzez pomiar stężenia gazów szlachetnych neonu oraz argonu w wodzie (Zuber i in., 2007; Mochalski, 2003). W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądowej PAN w Krakowie opracowano chromatograficzną metodę jednoczesnej analizy He, Ar i Ne w wodach podziemnych z jednej próbki wody (Najman, 2008; Najman i in., 2011).

PROCEDURA POMIAROWA

Oznaczanie stężenia helu, neonu oraz argonu w wodzie podziemnej z zastosowaniem opracowanej metody GC odbywa się w następujących etapach: (1) pobranie próbki wody w terenie (z badanej studni, ujęcia) bez kontaminacji powietrzem z otoczenia i transport do laboratorium; (2) wydzielenie gazów z próbki wody metodą fazy nadpowierzchniowej (*head space* – HS) (Śliwka, Lasa, 2000); (3) analizę próbki w układzie chromatograficznym GC1 (fig. 1), która trwa 5 min; (4) analizę reszty próbki gazowej w układzie chromatograficznym GC2 (fig. 1) wyposażonym w kriogeniczny system wzbogacania próbki (w razie niskiego stężenia helu poniżej $14 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$ – brak widocznego pików od helu na chromatogramie z GC1); (5) opracowanie wyników pomiarów.

POBIERANIE PRÓBEK WODY PODZIEMNEJ BEZ KONTAMINACJI POWIETRZEM Z OTOCZENIA

Próbki wody są pobierane do stalowych naczyń o pojemności 2900 cm^3 , skonstruowanych (fig. 2) w sposób umożliwiający zastosowanie metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji gazów z wody.

Naczynie pomiarowe (fig. 2) ma dwa wyloty zakończone zaworami kulowymi Z3 i Z4. Użyte zawory pozwalają na łatwe połączenie naczynia z systemem rurek do pobierania wody ze studni głębinowych i do ekstrakcji w laboratorium gazów z pobranej próbki. W trakcie pobierania wody naczynie pomiarowe jest przepłukiwane wodą o objętości równej jego dziesięciokrotnej objętości (fig. 3). Podczas pobierania

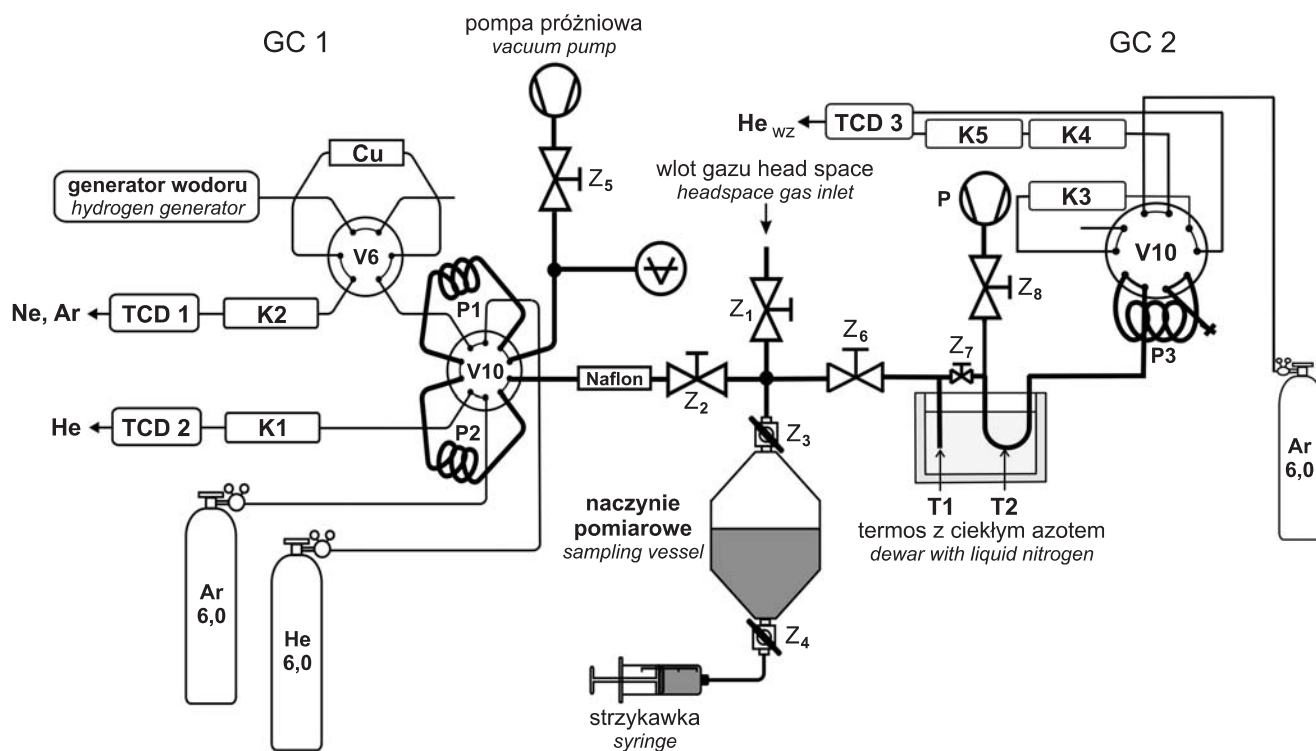


Fig. 1. Schemat chromatograficznego układu jednoczesnego pomiaru stężenia He, Ar, Ne oraz ponownie He metodą wzbogacania próbki. Układ pomiarowy jest zrealizowany w dwóch chromatografach gazowych GC1 i GC2 (opis w tekście)

Scheme of the chromatographic measurement system of the simultaneous analysis of He, Ar, Ne and again He using enrichment method. The measuring system is implemented in two gas chromatographs GC1 and GC2 (description in the text)

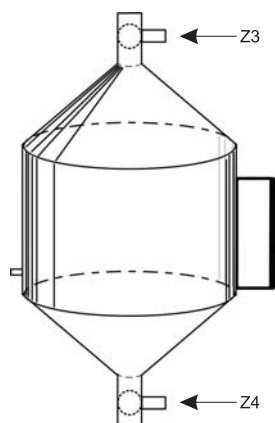


Fig. 2. Naczynie pomiarowe

Measuring vessel

wody mierzone jest stężenie tlenu O_2 w wodzie w celu sprawdzenia szczelności układu. W momencie, gdy woda wypełnia całą objętość pojemnika oraz stężenie tlenu w pobieranej wodzie jest bliskie 0 mg/l, zamykane są zawory, kolejno Z3 i Z4.

WYDZIELANIE GAZÓW Z PRÓBEK WODY PODZIEMNEJ METODĄ FAZY NADPOWIERZCHNIOWEJ

Zastosowana metoda fazy nadpowierzchniowej wydzielania gazów z próbki wody polega na analizie gazu (fig. 1) z przestrzeni górnej (*head space* – HS) nad badaną próbką cieczy zamkniętej w szczelnym pojemniku, po uprzednim doprowadzeniu takiego układu gaz–ciecz do stanu równowagi termodynamicznej (Śliwka, Lasa, 2000). W metodzie HS ekstrakcji gazów z wody należy wykonać kilka czynności. Pierwszą z nich jest wprowadzenie gazu niezawierającego analizowanych związków do wypełnionego wodą naczynia pomiarowego. Gaz doprowadzony pod ciśnieniem do zaworu Z3 (fig. 1) wypycha wodę z naczynia przez dren plastikowy do strzykawki. Naczynie z wytworzoną fazą *head space* jest wstrząsane na wstrząsarce przez 30 min. w celu przyspieszenia ustalenia się równowagi termodynamicznej między gazem a cieczą.

OPIS UKŁADU POMIAROWEGO GC1 DO JEDNOCZESNEJ ANALIZY NEONU, ARGONU ORAZ HELU

Uzyskana metodą *head space* próbka gazowa jest wprowadzana do próżniowej linii ekstrakcyjnej, zaznaczonej na figurze 1 pogrubioną linią. Po usunięciu pary wodnej na rurce nafiowanej próbka wypełnia dwie pętle dozujące P1 (2 ml) i P2 (1 ml). Analizy He, Ar i Ne wykonywano na chromatografie gazowym Shimadzu GC-17A wyposażonym w dwa detektory ciepłoprzewodnościowe TCD (Żurek, Mochalski, 2010). Do detekcji neonu oraz argonu służy detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD1) pracujący z helem 6.0

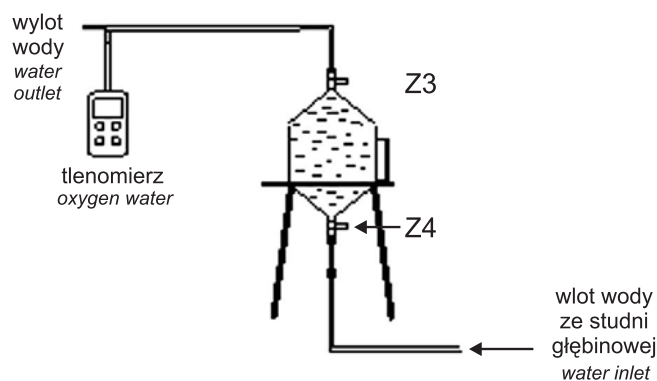


Fig. 3. Schemat układu do pobierania wody

Scheme of the water sampling system

jako gazem nośnym oraz 30-metrowa kolumna kapilarna wypełniona sitem cząsteczkowym typu 5 A (K2 na fig. 1). W oznaczaniu argonu w próbkach gazowych metodą chromatografii gazowej największy problem stanowi oddzielenie argonu od tlenu. Problem ten rozwiązuje się przez stosowanie odpowiednich katalizatorów usuwających tlen z analizowanej próbki (Mochalski, 2003). W opracowanym układzie pomiarowym jako katalizator zastosowano tlenek miedzi (CuO). Okresowo katalizator jest regenerowany wodorem w temperaturze $200^{\circ}C$. Do detekcji helu zastosowano detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD2) z argonem 6.0, jako gazem nośnym. W celu lepszego rozdzielania chromatograficznego piku helu od piku neonu zastosowano również kolumnę kapilarną o długości 30 m wypełnioną sitem cząsteczkowym typu 5A (K1 na fig. 1).

OPIS UKŁADU POMIAROWEGO GC2 DO ANALIZ HELU Z UŻYCIEM SYSTEMU WZBOGACANIA PRÓBKII

Analizę helu wykonuje się na chromatografie gazowym Shimadzu GC-2014 wyposażonym w detektor ciepłoprzewodnościowy TCD3 oraz kolumny pakowane K3 (1,5 m), K4 (7 m) i K5 (2 m) (fig. 1). Kolumny K3 oraz K4 są wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A, kolumna K5 – sitem cząsteczkowym typu 5A oraz węglem aktywnym w proporcji 1/1. Kolumna K5 została zastosowana w celu uzyskania lepszego rozdzielania pików helu i neonu. Układ składa się również z pętli dozującej Vp (10 ml), systemu wzbogacania próbki oraz pompy rotacyjnej P. Wzbogacanie próbki gazowej w hel dokonuje się w pułapce T2 (fig. 1) wypełnionej węglem aktywnym 35–50 mesh firmy Merck adsorbującym wszystkie gazy oprócz helu i neonu. Nie adsorbują się one w temperaturze ciekłego azotu i pozostają nad adsorbentem. Próbka gazowa uzyskana metodą ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej po wzbogaceniu wypełnia całą objętość od pułapki T2 do pętli dozującej Vp (wcześniej odpompowanej). Gazem nośnym i gazem zasilającym detektor TCD3 jest argon typu 6.0 (99,9999%) firmy Linde Gas. Rozdzielona próbka helu i neonu z kolumny K5 trafia do detektora TCD3 (Najman, 2008).

WYNIKI ANALIZ HELU W UKŁADZIE POMIAROWYM GC2

Opracowana w IFJ PAN w Krakowie metoda chromatograficzna została przetestowana na wodach podziemnych z rejonu Krakowa (Najman i in., 2008). Stężenie helu dla tych wód jest znane dzięki przeprowadzonym wcześniej badaniom za pomocą metody spektrometrii masowej, wykonanym dzięki współpracy polsko-niemieckiej (Zuber i in., 2004). Następnie za pomocą opracowanej metody oznaczono stężenie He w wodach podziemnych z rejonów: Dobrowody, Zakopanego, Raciborza, Piły oraz Niecki Podhalańskiej. Przykłady wyników pomiarów stężenia helu He oraz helu skorygowanego He_{exc} o nadmiar powietrza i stężenie równowagowe z atmosferą dla wód podziemnych pokazano w tabeli 1.

WYNIKI ANALIZ HELU, NEONU ORAZ ARGONU W UKŁADZIE POMIAROWYM GC1 ORAZ GC2

Obecnie w ramach grantu NCBiR są wykonywane pomiary stężenia helu, neonu oraz argonu w wodach podziemnych z okolic Żarnowca w celu ich datowania. Pierwsze wyniki pomiarów wykonanych dla próbek pobranych w maju 2012 r. ukazuje tabela 2. Przedstawiono w niej otrzymane stężenia neonu, argonu oraz helu dla wód z rejonu Żarnowca oraz wyliczone metodą neonowo-argonową temperatury NGT (*Noble Gas Temperature*) oraz nadmiar powietrza, które pozwoliły skorygować stężenie helu (He_{exc}). Uzyskane wyniki wskazują, że są to wody młode, zasilane wspólnie.

Tabela 1

Rezultaty oznaczeń helu w badanych ujęciach wód z okolic Piły, Krakowa oraz Dobrowody koło Buska Zdrój wraz z oszacowanym wiekiem wód

The results of determinations of helium in the tested waters from the area of Piła, Kraków and Dobrowoda near Busko Zdrój along with the estimated age of the waters

Data pobierania próbek wody	Miejsce pobierania	He · 10 ⁻⁸ cm ³ STP/cm ³	He _{exc} · 10 ⁻⁸ cm ³ STP/cm ³	Wiek wody
4.06.2007	Białośliwie k. Piły	16 ±1,8	10,2 ±1,8	Wody holocenijskie (Kotowski, 2008)
13.07.2006	Plac Inwalidów – Kraków	194 ±13	185 ±13	Wody wieku glacialnego (Zuber i in., 2007)
12.12.2006	Dobrowoda G-1	9414,5 ±560	9408,5 ±560	Ostatni interglacjał (Chowaniec i in., 2009)

Tabela 2

Wyniki pomiarów stężenia neonu, argonu oraz helu otrzymane w wodach podziemnych z rejonu Żarnowca w 2012 r. z wyliczonym nadmiarem powietrza oraz NGT, które pozwoliły na korektę helu He_{exc}

The results of measurements of the concentration of neon, argon and helium in groundwater from the area of Żarnowiec in 2012 along with the calculated excess air and NGT which allowed to correct helium He_{exc}

Lokalizacja	Ne · 10 ⁻⁷ cm ³ STP/cm ³	Ar · 10 ⁻⁴ cm ³ STP/cm ³	He · 10 ⁻⁸ cm ³ STP/cm ³	He _{exc} · 10 ⁻⁸ cm ³ STP/cm ³	NGT°C	Excess air cm ³ /L
Karlikowo	2,35 ±0,06	4,48 ±0,05	6,9 ±2,2	1,4 ±2,2	4,9 ±1,0	1,30 ±0,4
Sobieńczyce	2,46 ±0,04	4,49 ±0,04	7,8 ±2,3	2,0 ±2,3	5,3 ±1,1	1,95 ±0,3
Lubocino	2,33 ±0,09	4,41 ±0,09	6,6 ±2,2	1,1 ±2,2	5,5 ±1,5	1,26 ±0,6
Tyłowo	2,13 ±0,08	4,06 ±0,08	6,8 ±2,2	1,9 ±2,2	8,2 ±1,0	0,48 ±0,5

WNIOSKI

Opisany w pracy układ chromatograficzny może być zastosowany do pomiarów stężenia helu, neonu oraz argonu w wodach podziemnych w szerokim zakresie stężeń. Uzyskane poziomy wykrywalności LOD dla poszczególnych związków dla próbek wody o objętości 2900 cm³, z których hel, neon oraz argon były ekstrahowane do fazy *head space*

o objętości 200 cm³, wynoszą: 1,9 · 10⁻⁸ cm³STP/cm³ dla Ne; 3,1 · 10⁻⁶ cm³STP/cm³ dla Ar; 14 · 10⁻⁸ cm³STP/g_{H₂O} dla He w układzie bez wzbogacania próbki oraz 1,2 · 10⁻⁸ cm³STP/g_{H₂O} dla He w układzie ze wzbogacaniem próbki. Uzyskane poziomy wykrywalności pozwalają także na oznaczanie helu, neonu oraz argonu w wodach powierzchniowych. Stężenia

tych gazów w wodach podziemnych nie mogą być niższe niż w wodach powierzchniowych. Opracowany układ chromatograficzny był wykorzystany do określania wieku wód z zasilenia w okresach od ostatniego interglacjału do holocenu (Najman, 2008).

Podziękowania. Autorzy pracy pragną podziękować dr Pawłowi Mochalskiemu za konsultacje i pomoc.

Praca wykonana w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Zadanie badawcze „Rozwój metod zapewnienia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej dla bieżących i przyszłych potrzeb energetyki jądrowej”, umowa Nr SP/J/6/143339/11. Przedstawione w pracy badania naukowe finansowane są również ze środków budżetowych na naukę, jako projekt badawczy nr N N525 3488 38.

LITERATURA

- BEYERLE U., AESCHBACH-HWERTIG W., IMBODEN D.M., BAUR H., GRAF T., KIPFER R., 2000 — A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 2042.
- CHOWANIEC J., NAJMAN J., OLSZEWSKA B., ZUBER A., 2009 — Pochodzenie i wiek wody mineralnej w Dobrowodzie k. Buska Zdroju, *Prz. Geol.*, **57**, 4: 286–293.
- KOTOWSKI T., 2008 — Chemizm wód podziemnych w regionalnym systemie krążenia wód podziemnych w zlewni Gwdy [Pr. doktor.]. Uniw. Mikołaja Kopernika, Toruń.
- MOCHALSKI P., 2003 — Chromatograficzna metoda oznaczania Ar, Ne, i N₂ [pr. doktor.]. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.
- NAJMAN J., 2008 — Opracowanie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla celów datowania w zagadnieniach hydrologicznych [pr. doktor.]. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.
- NAJMAN J., MOCHALSKI P., BIELEWSKI J., ŚLIWKA I., 2011 — Chromatograficzna metoda jednoczesnego pomiaru stężenia helu, argonu i neonu w wodach podziemnych dla celów datowania w hydrogeologii. IX Konferencja Chromatograficzna, Poznań (poster).
- ŚLIWKA I., LASA J., 2000 — Optimisation of the head-space method in measurements of SF₆ concentration in water. *Chem. Anal.*, **45**, 59–72.
- ZUBER A., WEISE S.M., MOTYKA J., OSENBRÜCK K., RÓŻAŃSKI K., 2004 — Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from isotope, noble gas and chemical data. *J. Hydrol.*, **286**, 1–4: 87–112.
- ZUBER A., CIĘŻKOWSKI W., RÓŻAŃSKI K. (red.), 2007 — Metody znacznikowe w hydrogeologii – poradnik metodyczny. Oficyna Wyd. PWroc., Wrocław.
- ŻUREK A., MOCHALSKI P., 2010 — Wykorzystanie metody chromatografii gazowej do oceny procesu denitryfikacji w wodach triasowego zbiornika wód podziemnych rejonu Opola. *Geologia, Kwart. AGH*, **36**, 1: 135–148.

SUMMARY

Application of helium method for groundwater dating known so far relied on the analysis of ⁴He by mass spectrometry (MS) (Beyerle *et al.*, 2000). Such measurements are unfortunately very expensive and not available in Poland. Therefore, the authors tried to solve this problem by using a much cheaper gas chromatography method (GC). ⁴He measurements for groundwater dating can be replaced with He concentration measurements, as the concentration of ³He is typically neglecting low. Groundwater dating technique based on the measurement of the helium concentration, requ-

ires, however, the knowledge of important parameters such as the recharge temperature of the reservoir and the “excess air” in water. Recharge temperature and the “excess air” in the groundwater can be determined by measuring the concentration of noble gases neon and argon in water (Mochalski, 2003; Zuber *et al.*, 2007). In the Department of Physicochemistry of Ecosystems from the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences the chromatographic method for the simultaneous analysis of He, Ar and Ne in one groundwater sample for dating purposes was developed.

